

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C07F 5/06, C08F 10/00		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/06414	
A1		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Februar 1999 (11.02.99)	
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04628		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, JP, KR, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 23. Juli 1998 (23.07.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 33 017.7 31. Juli 1997 (31.07.97) DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist: Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen einträfen.	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BOHNEN, Hans (DE/DE); Danziger Strasse 10, D-65527 Niederrhausen (DE).			
(74) Anwalt: ACKERMANN, Joachim; Hoechst Research & Tech- nology Deutschland GmbH & Co. KG, Patent- und Lizenz- abteilung, Gebäude K 801, D-65926 Frankfurt am Main (DE).			
(54) Title: COMPOUNDS CONTAINING BORON AND ALUMINIUM (54) Bezeichnung: BOR UND ALUMINIUM ENTHALTENDE VERBINDUNGEN			
<div style="text-align: center;"> $\left[\begin{array}{c} R^a \\ \\ R_2^b - X - Al - R^b \end{array} \right]_k \quad (A)$ </div>			
(57) Abstract The invention relates to a chemical compound of formula (A) which can be used as a catalyst constituent for olefin polymerisation. (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft eine chemische Verbindung der Formel (A). Die Verbindung kann als Katalysatorkomponente zur Olefinpolymerisation eingesetzt werden.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbogen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT veröffentlichten.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Großbritannien	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GR	Griechenland	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Macarau	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BG	Bulgarien	RU	Russland	MN	Montenegro	UA	Ukraine
BJ	Benin	IL	Israel	MR	Mauritien	UG	Uganda
BR	Brasilien	IR	Iran	MT	Malta	US	Ver. Staaten von Amerika
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	VN	Vietnam
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CH	Schweiz	KG	Kirgisien	NZ	Neuseeland		
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LX	St. Lucia	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

1

Beschreibung

BOK UND ALUMINIUM ENTHALTENDE VERBINDUNGEN

Die vorliegende Erfindung betrifft eine chemische Verbindung, die in Kombination mit einem Metallocen ein Katalysatorsystem bilden kann, welches vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden kann. Hierbei kann auf die Verwendung von Aluminiumoxan wie Methylaluminiumoxan (MAO) als Cokatalysator verzichtet werden und dennoch hohe Katalysatoraktivität erzielt werden.

Die Rolle von kationischen Komplexen bei der Ziegler-Natta-Polymerisation mit Metallocenen ist allgemein anerkannt (H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlaupt, R. Rieger, R. Waymouth, Angew. Chem. 1995, 107, 1255 - 1283).

MAO als bislang wirksamster Co-Katalysator hat den Nachteil in hohem Überschuss eingesetzt zu werden, was zu einem hohen Aluminiumanteil im Polymer führt. Die Darstellung kationischer Alkyllkomplexe eröffnet den Weg MAO freier Katalysatoren mit vergleichbarer Aktivität, wobei der Co-Katalysator nahezu stöchiometrisch eingesetzt werden kann.

Die Synthese von „Kationen-ähnlichen“ Metallocen-Polymerisationskatalysatoren, wird im J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3823 beschrieben. Darin erfolgt die Alkylabstraktion von einer Metallocenalkylverbindung mittels

Tris(pentafluorphenyl)boran. In EP 427 697 wird dieses Syntheseprinzip und ein entsprechendes Katalysatorsystem, bestehend aus einer neutralen

Metallocenspezies (z. B. Cp₂ZrMe₂), einer Lewis-Säure (z. B. B(C₆F₅)₃) und

Aluminiumalkylen beansprucht. Ein Verfahren zur Herstellung von Salzen der allgemeinen Form LMX⁺ XA⁻ nach dem oben beschriebenen Prinzip wird in EP 520 732 beansprucht.

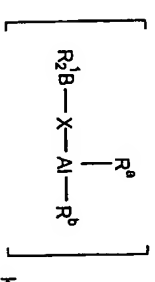
Nachteile bekannter alternativer Co-Katalysatorsysteme sind ihre hohe Empfindlichkeit gegenüber Katalysatorgiften und das Problem des „leaching“ bei der Trägerung der Katalysatorsysteme.

2

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin eine chemische Verbindung zur Verfügung stellen, welche die Nachteile des Standes der Technik vermeidet und trotzdem hohe Polymerisationsaktivitäten ermöglicht.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit eine neue chemische Verbindung, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser chemischen Verbindung. Ferner betrifft sie ein Katalysatorsystem enthaltend mindestens ein Metallocen und mindestens eine erfindungsgemäße chemische Verbindung als Co-Katalysator. Das Katalysatorsystem kann zudem zusätzlich weitere Organometallkomponente enthalten und auf einem Trägermaterial fixiert sein. Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen beschrieben.

Die Aufgabe wird gelöst, durch eine chemische Verbindung der Formel A,



A

worin R¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl oder C₇-C₄₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind oder R¹ kann eine OSiR₃²-Gruppe sein, worin R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Alkyl, C₇-C₄₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind oder R¹ kann eine CH(SiR₃)₂-Gruppe sein, worin R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-

3

kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sein,

X ist gleich oder verschieden ein Element der Gruppe VIa des Periodensystems der

Elemente oder eine NR-Gruppe, mit R gleich Wasserstoff oder C₁-C₂₀-

Kohlenwasserstoffrest wie C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Aryl,

R⁴ und R⁵ können gleich oder verschieden sein und sind ein Wasserstoffatom, ein

Halogenatom, eine borfreie C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl,

C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind oder R¹ kann eine OSiR₃³-Gruppe sein, worin R³ gleich

oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-

kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-

Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryalkyl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl,

C₇-C₄₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind.

Außerdem können R⁴ und R⁵ eine borhaltige Gruppe wie zum Beispiel -X-BR₂¹ sein,

worin X ein Element der Gruppe VIa des Periodensystems der Elemente oder eine

NR-Gruppe ist, mit R gleich Wasserstoff oder C₁-C₂₀-kohlenwasserstoffrest wie C₁-

C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Aryl, und R¹ gleich oder verschieden sind und ein

Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige

Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-

Halogenaryalkyl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₄₀-

Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind oder R¹ kann eine OSiR₃³-Gruppe sein, worin

R³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-

C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-

Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryalkyl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-

Halogenaryalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind oder R¹ kann eine

CH(SiR⁴)₂-Gruppe sein, worin R⁴ gleich oder verschieden sind und ein

Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe

4

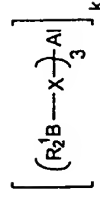
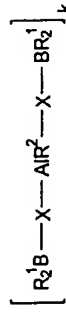
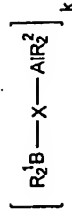
wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryalkyl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sein,

und k ist eine ganze Zahl von 1 bis 100.

Die erfindungsgemäße Verbindung der Formel A kann durch Säure-Base

Wechselwirkungen Dimere, Trimere oder höhere Oligomere bilden, wobei k eine natürliche Zahl von 1 bis 100 sein kann.

10 Bevorzugte chemische Verbindungen der Formel A entsprechen den allgemeinen Formeln I, II und III:



15 worin R¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryalkyl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind oder

20 R¹ kann eine OSiR₃³-Gruppe sein, worin R³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe

5

wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Halogenalkyl, C_1-C_{20} -Alkoxy, C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{20} -Halogenaryl, C_6-C_{20} -Aryloxy, C_7-C_{20} -Alkylaryl, C_7-C_{20} -Halogenalkylaryl, C_7-C_{20} -Alkylaryl, C_7-C_{20} -Halogenalkylaryl, C_7-C_{20} -Aryloxy, C_7-C_{20} -Aryloxy, C_7-C_{20} -Arylalkyl, C_7-C_{20} -Arylalkyl, C_7-C_{20} -Halogenalkylaryl sein.

R^2 sind gleich oder verschiedenen Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C_1-C_{20} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Halogenalkyl, C_1-C_{20} -Alkoxy, C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{20} -Halogenaryl, C_6-C_{20} -Aryloxy, C_7-C_{20} -Alkyl, C_7-C_{20} -Halogenalkyl, C_7-C_{20} -Alkylaryl, C_7-C_{20} -Halogenalkylaryl oder R^2 kann eine $OSiR_3^2$ -Halogenalkyl, C_7-C_{20} -Alkylaryl, C_7-C_{20} -Halogenalkylaryl sein.

Gruppe sein, worin R^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{20} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Halogenalkyl, C_1-C_{20} -Alkoxy, C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{20} -Halogenaryl, C_6-C_{20} -Aryloxy, C_7-C_{20} -Alkyl, C_7-C_{20} -Halogenalkyl, C_7-C_{20} -Alkylaryl, C_7-C_{20} -Halogenalkylaryl sind.

X ist gleich oder verschieden ein Element der Gruppe VIa des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, worin R ein Wasserstoffatom oder ein C_1-C_{20} -Kohlenwasserstoffrest wie C_1-C_{20} -Alkyl oder C_1-C_{20} -Aryl ist.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln I - III können durch Säure-Base Wechselwirkungen untereinander Dimere, Trimere oder höhere Oligomere bilden, wobei k eine ganze Zahl von 1 bis 100 sein kann.

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen I - III, in denen X ein Sauerstoffatom oder eine NH-Gruppe ist.

R^1 ist bevorzugt ein borfreier C_1-C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert bevorzugt perhalogeniert sein kann, insbesondere eine halogenierte, bevorzugt perhalogenierte C_1-C_{20} -Alkylgruppe wie Trifluormethyl-, Pentachlorethyl-, Heptafluorisopropyl oder Monofluorisobutyl oder eine halogenierte, bevorzugt perhalogenierte C_6-C_{20} -Arylgruppe wie Pentafluorphenyl-, Heptachloronaphthyl-, Heptafluorophenyl-, 3,5-

6

bis(trifluormethyl)phenyl-, 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl oder 4-(trifluormethyl)phenyl. Ebenfalls bevorzugt für R^1 sind Reste wie Phenyl-, Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl-, Toly- oder 2,3-Dimethyl-phenyl.

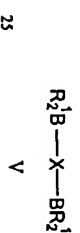
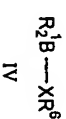
Besonders bevorzugt sind die Reste Pentafluorphenyl-, Phenyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl- und 4-Methyl-phenyl.

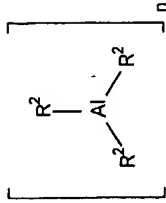
R^2 ist bevorzugt ein Wasserstoffatom oder ein borfreier C_1-C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert bevorzugt perhalogeniert sein kann, insbesondere eine halogenierte, bevorzugt perhalogenierte C_1-C_{20} -Alkylgruppe wie Trifluormethyl-, Pentachlorethyl-, Heptafluorisopropyl oder Monofluorisobutyl oder eine halogenierte, bevorzugt perhalogenierte C_6-C_{20} -Arylgruppe wie Pentafluor-phenyl-, Heptachloronaphthyl-, Heptafluorophenyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-, 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl oder 4-(trifluormethyl)phenyl. Ebenfalls bevorzugt für R^2 sind Reste wie Phenyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Toly- 4-Methyl-phenyl, oder 2,3-Dimethyl-phenyl.

Besonders bevorzugt sind die Reste R^2 Pentafluorphenyl-, Phenyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl- und 4-Methyl-phenyl, Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl- oder Propyl-.

k ist bevorzugt eine ganze Zahl von 1 bis 10, besonders bevorzugt 1, 2, 3 oder 4.

Verbindungen der Formel A sind erhältlich durch Umsetzung von Hydroxy-organo-borinen der Formel IV oder Diorganoborinsäureanhydriden der Formel V mit Organoaluminiumverbindungen der Formel VI,





VI

worin R¹ ein Wasserstoffatom oder eine borfreie C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl sein kann und worin R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind oder R¹ kann eine OSiR₃-Gruppe sein, worin R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind, oder R¹ kann eine CH(SiR²)₃-Gruppe sein, worin R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind.

R¹ sind gleich oder verschieden und bevorzugt ein borfreier C₁-C₄₀-

Kohlenwasserstoffrest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert bevorzugt perhalogeniert sein kann, insbesondere eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C₁-C₃₀-Alkylgruppe wie Trifluormethyl-, Pentachlorethyl-, Heptafluorisopropyl oder Monofluorisobutyl oder eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C₁-C₃₀-Arylgruppe wie Pentafluorphenyl-, Heptachlornaphthyl-, Heptafluornaphthyl-, Heptafluortolyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-, 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl oder 4-(trifluormethyl)phenyl. Ebenfalls bevorzugt für R¹ sind

Reste wie Phenyl-, Biphenyl-, Naphthyl-, Anisyl-, Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl-, Toly- oder 2,3-Dimethyl-phenyl.

R² sind gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl oder R² kann eine OSiR₃-Gruppe sein, worin R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind.

R² ist bevorzugt ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder ein borfreier

C₁-C₄₀-Kohlenwasserstoffrest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert bevorzugt perhalogeniert sein kann, insbesondere eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C₁-C₃₀-Alkylgruppe wie Trifluormethyl-,

Pentachlorethyl-, Heptafluorisopropyl oder Monofluorisobutyl oder eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C₆-C₃₀-Arylgruppe wie Pentafluorphenyl-, Heptachlornaphthyl-, Heptafluornaphthyl-, Heptafluortolyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-, 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl oder 4-(trifluormethyl)phenyl. Ebenfalls bevorzugt für R² sind Reste wie Phenyl-, Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl-, Toly- oder 2,3-Dimethyl-phenyl.

X ist gleich verschieden ein Element der Gruppe VIA des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, worin R ein Wasserstoffatom oder eine

C₁-C₃₀-Kohlenwasserstoffrest wie C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Aryl ist,

und n ist eine ganze Zahl von 1 bis 10. Bevorzugt ist n gleich 1, 2, 3 oder 4.

Bevorzugt sind Verbindungen in denen X ein Sauerstoff-Atom oder eine NH-Gruppe ist.

Beispiele für Verbindungen der Formel IV und V sind:

Di(pentafluorphenyl)borinsäure
Di(phenyl)borinsäure

9

- Di(o-tolyl)borinsäure
 Di(m-tolyl)borinsäure
 Di(p-tolyl)borinsäure
 Di(p-anisyl)borinsäure
 Di(p-biphenyl)borinsäure
 Di(p-chlorphenyl)borinsäure
 Di(α-naphthyl)borinsäure
 Di(ethyl)borinsäure
 Di(butyl)borinsäure
 Di(methyl)borinsäure
 Di(isopropyl)borinsäure
 Di(propyl)borinsäure
 Di(isobutyl)borinsäure
 Di(butyl)borinsäure
 Di(vinyl)borinsäure
 Dibis(trimethylsilyl)methylborinsäure
 Di(p-fluor-phenyl)borinsäure
 Di(p-brom-phenyl)borinsäure
 Di(mesityl)borinsäure
 Di(cyclohexyl)borinsäure
 Tert-butyl-phenyl-borinsäure
 Di(2-vinyl-phenyl)borinsäure
 Methyl-phenyl-borinsäure
 Ethyl-phenyl-borinsäure
 1-Naphthyl-phenyl-borinsäure
 Di(cyclopentyl)borinsäure
 Di(ethyl)borinsäure-anhydrid
 Di(propyl)borinsäure-anhydrid
 Di(isopropyl)borinsäure-anhydrid
 Di(butyl)borinsäure-anhydrid
 Di(isobutyl)borinsäure-anhydrid

10

- Di(sec-butyl)borinsäure-anhydrid
 Di(allyl)borinsäure-anhydrid
 Di(methyl)borinsäure-anhydrid
 Di(phenyl)borinsäure-anhydrid
 Di(pentafluorphenyl)borinsäure-anhydrid
 Di(p-tolyl)borinsäure-anhydrid
 Di(1-naphthyl)borinsäure-anhydrid
 Di(mesityl)borinsäure-anhydrid
 Di(methyl-phenyl)borinsäure-anhydrid
 Di(3,5-bis-trifluormethyl-phenyl)borinsäure-anhydrid
 Diphenylboranylamin
 Dimethylboranylamin
 Dibutylboranylamin
 Diethylboranylamin
 Ethylmethylboranylamin
 Diisopropylboranylamin
 Diisopropylboranylamin
 Di-p-tolylboranylamin
 Dimesitylboranylamin
 Di-1-naphthylboranylamin
 Aminodibis(trimethylsilyl)methylboran
- Beispiele für Verbindungen der Formel VI sind:
 Trimethylaluminium
 Triethylaluminium
 Triisopropylaluminium
 Trihexylaluminium
 Trioctylaluminium
 Tri-n-butylaluminium
 Tri-n-propylaluminium
 Trisoprenaluminium

11

Dimethylaluminiummonochlorid
 Diethylaluminiummonochlorid
 Diisobutylaluminiummonochlorid
 Methylaluminiumsesquichlorid
 Ethylaluminiumsesquichlorid
 Dimethylaluminiumhydrid
 Diethylaluminiumhydrid
 Diisopropylaluminiumhydrid
 Dimethylaluminium(trimethylsiloxid)
 Dimethylaluminium(triethylsiloxid)
 Phenylalan
 Pentafluorphenylalan
 o-Tolylalan

5

10

15

20

25

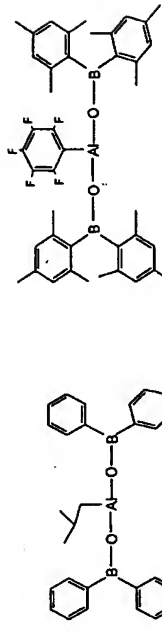
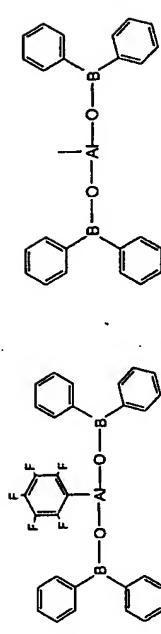
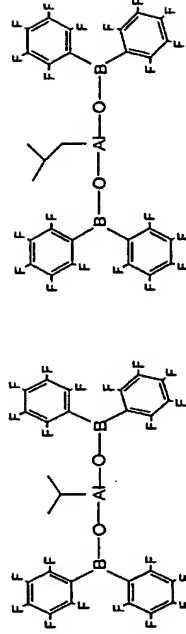
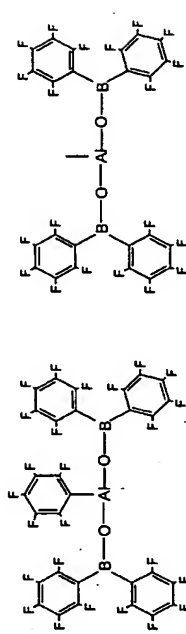
30

Zur Herstellung der kokatalytisch wirkenden Organobor-aluminiumverbindungen der Formel A können eine oder mehrere Verbindungen der Formeln IV und V mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel VI, in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis, umgesetzt. Bevorzugt ist die Menge von 2 bis 6 Äquivalenten einer Verbindung der Formel IV oder V mit einem Äquivalent der Formel VI. Besonders bevorzugt ist die Menge von 2 bis 2,5 Äquivalenten einer Verbindung der Formeln IV und V mit einem Äquivalent der Formel VI.

Die Umsetzung erfolgt in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel wie Toluol, Heptan, Tetrahydrofuran oder Diethylether. Es können auch Lösemittelgemische eingesetzt werden. Die kokatalytisch wirkende Organobor-aluminiumverbindungen der Formel A kann isoliert werden oder ohne Isolierung in Lösung weiter umgesetzt werden. Unter dem Begriff Lösung bzw. Lösemittel werden auch Suspensionen bzw. Suspensionsmittel verstanden, d. h. die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Edukte wie auch die erhaltenen Produkte können zum Teil oder vollständig gelöst sein oder auch zum Teil oder vollständig suspendiert vorliegen.

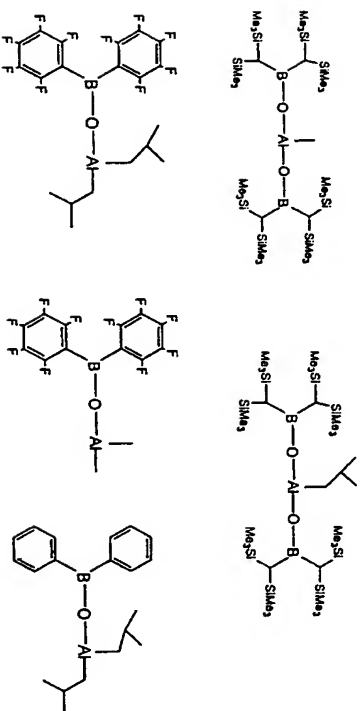
12

Beispiele zur näheren Erläuterung für die erfindungsgemäße chemische Verbindung der Formel A sind:



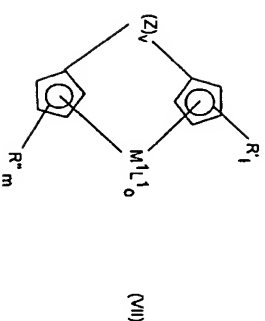
10

13



14

Bevorzugte Metallocenverbindungen sind unverbrückte oder verbrückte Verbindungen der Formel VII,



worin

10 M^1 ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf.

15 R^1 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_{40} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{10} -Fluoralkyl, C_1-C_{10} -alkoxy, C_2-C_{10} -Aryl, C_6-C_{10} -Fluoraryl, C_6-C_{10} -Aryloxy, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_7-C_{10} -Arylalkyl, C_7-C_{10} -Arylalkenyl oder C_6-C_{10} -Arylalkenyl sind, oder R^1 sind eine C_1-C_{20}

5 Die erfindungsgemäße chemische Verbindung der Formel A kann zusammen mit einer Übergangsmetallverbindung als Katalysatorsystem z. B. zur

Olefinpolymerisation verwendet werden. Als Übergangsmetallverbindung werden

10 Metallocenverbindungen eingesetzt. Dies können z. B. verbrückte oder unverbrückte Biscyclopentadienylkomplexe sein, wie sie z. B. in EP 129 368, EP 561 479, EP 545

304 und EP 576 970 beschrieben sind. Monocyclopentadienylkomplexe, wie

verbrückte Amidocyclopentadienylkomplexe, die z. B. in EP 416 815 beschrieben

sind, mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe wie in EP 632 063 beschrieben, π -

15 Ligand substituierte Tetrahydropentalene wie in EP 659 758 beschrieben oder π -

Ligand substituierte Tetrahydroindene wie in EP 661 300 beschrieben.

25 R^2

R^1 und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C_1-C_{20} -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann, gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR_3^2 sind, worin R^2 gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_{40} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{10} -Fluoralkyl, C_1-C_{10} -

15

Alkoxy, C_2-C_{10} -Aryl, C_6-C_{10} -Fluoraryl, C_6-C_{10} -Aryloxy, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_7-C_{40} -Arylalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl oder C_6-C_{40} -Arylalkenyl sind, oder R" sind eine C_1-C_{30} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{25} -Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2-C_{25} -Alkenyl, C_3-C_{15} -Alkylalkenyl, C_6-C_{24} -Aryl, C_5-C_{24} -Heteroaryl, z. B. Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C_7-C_{30} -Arylalkyl, C_7-C_{30} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_1-C_{25} -Alkyl, fluorhaltiges C_6-C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7-C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7-C_{30} -Alkylaryl oder C_1-C_{12} -Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R" können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R" und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C_1-C_{24} -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

l gleich 5 für $v = 0$, und l gleich 4 für $v = 1$ ist,

m gleich 5 für $v = 0$, und m gleich 4 für $v = 1$ ist,

L' gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, ein

Halogensystem eine C_1-C_{10} -Alkyl-Gruppe, eine C_7-C_{40} -Arylalkyl-Gruppe, eine C_2-C_{40} -Arylgruppe, oder OR^e, SR^e, OSiR^e, SIR^e, PR^e oder NR^e bedeuten, worin R^e ein Halogenatom, eine C_1-C_{10} -Alkylgruppe, eine halogenierte C_1-C_{10} -Alkylgruppe, eine C_6-C_{20} -Arylgruppe oder eine halogenierte C_6-C_{20} -Arylgruppe sind, oder L' sind eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-, Trifluormethansulfonyl-, Nonafluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethansulfonyl-Gruppe,

o eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2 ist,

Z ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet und v ist 0 oder 1.

Beispiele für Z sind Gruppen M¹R¹R², worin M¹ Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist und R¹ und R² gleich oder verschieden eine C_1-C_{20} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{10} -Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist Z gleich CH_3 , CH_2CH_3 , $CH(CH_3)CH_3$, $CH(C_2H_5)C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_3$, $(CH_3)_2Si$, $(CH_3)_3Ge$, $(CH_3)_2Sn$, $(C_6H_5)_2Si$, $(C_6H_5)(CH_3)Si$, $(C_6H_5)_2Ge$, $(C_6H_5)_3Sn$, $(CH_3)_2Si$, $CH_3Si(CH_3)_2$, $o-C_6H_4$, oder 2,2'-(C_6H_4)₂. Z kann auch mit einem

16

oder mehreren Resten R' und/oder R" ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden.

Bevorzugt sind chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel VII,

insbesondere solche in denen v gleich 1 ist und einer oder beide

Cyclopentadienylringe so substituiert sind, daß sie einen Indenylring darstellen. Der Indenylring ist bevorzugt substituiert, insbesondere in 2-, 4-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,4,7 oder 2,4,5,6-Stellung, mit C_1-C_{20} -kohlenstoffhaltigen Gruppen, wie C_1-C_{10} -Alkyl oder C_6-C_{20} -Aryl, wobei auch zwei oder mehrere Substituenten des Indenylrings zusammen ein Ringsystem bilden können.

Chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (VII) können als reine racemische oder reine meso Verbindungen eingesetzt werden. Es können aber auch Gemische aus einer racemischen Verbindung und einer meso Verbindung verwendet werden.

Beispiele für Metallocenverbindungen sind:

Dimethylsilylindylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylindylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylindylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylindylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylindylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylindylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylindylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylindylbis(2-methyl-4-*t*-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylindylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylindylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylindylbis(2-methyl-acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylindylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylindylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylindylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiybis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiybis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiybis(2-methyl-4,6-disopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiybis(2-methyl-4,5-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiybis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiybis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiybis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiybis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiybis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiybis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4,6-disopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4,5-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4,5-(methylbenzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4-acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiybis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,4-Butandiybis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiybis(2-methyl-4,6-disopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,4-Butandiybis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,4-Butandiybis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiybis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiybis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiybis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,2-Ethandiybis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
1,4-Butandiybis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
[4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,6-trimethyl-(η^1 -4,5-tetrahydro-pentatrien)]-dichlorozirconium

5 [4-(η^5 -3-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirkonium
 dichlorozirkonium
 10 [4-(η^5 -3-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,8-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirkonium
 zirkonium
 15 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindeny)]-dichlororotian
 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindeny)]-dichloro-
 dichlororotianium
 20 [4-(η^5 -3-tert.-Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindeny)]-dichlororotian
 dichlororotian
 25 [4-(η^5 -3-Isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindeny)]-dichlororotian
 dichlororotian
 30 [4-(η^5 -3-Methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindeny)]-dichlororotian
 dichlororotian
 35 [4-(η^5 -3-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-2-trimethylsilyl-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindeny)]-dichlororotian
 tetrahydroindeny]]-dichlororotian
 40 [4-(η^5 -3-tert.Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindeny)]-dichlorozirkonium
 dichlorozirkonium
 45 (Tertbutylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlororotian
 (Tertbutylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyldichlororotian-
 dichlororotian
 50 (Methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlororotian
 (Methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyldichlororotian
 55 (Tertbutylamido)-(2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl)-dimethylsilyl-dichlororotian
 Bis-(cyclopentadienyl)-zirkonumdichlorid
 Bis-(n-butylcyclopentadienyl)-zirkonumdichlorid
 60 Bis-(1,3-dimethylcyclopentadienyl)-zirkonumdichlorid
 Tetrachloro-1-[bis(η^5 -1-H-inden-1-yliden)methylsilyl]-3- η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-3- η^5 -9H-fluoren-9-yliden)butanoldi-zirkonium
 65 ylidene)-3- η^5 -9H-fluoren-9-yliden)butanoldi-zirkonium

Tetrachloro-[2-[bis(η⁵-2-methyl-1H-inden-1-yliden)methoxysilyl]-5-(η³-2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-5-(η⁵-9H-fluoren-9-yliden)hexan]dizirkonium

Tetrachloro-[1-[bis(η⁵-1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-6-(η³-cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-6-(η⁵-9H-fluoren-9-yliden)-3-oxaheptan]di-zirkonium

Dimethylsilandiybis(indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiybis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiybis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiybis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiybis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiybis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiybis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiybis(2-methyl-4-*t*-butyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiybis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiybis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiybis(2-methyl-4-acenaphth-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiybis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiybis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiybis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiybis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiybis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiybis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiybis(2-methyl-4,5-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiybis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiybis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiybis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiybis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiybis(2-methyl-5-*t*-butyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl

Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4,5-(methylbenzo-indenyl)zirkoniumdi-methyl

Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo-indenyl)zirkoniumdimethyl

Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-4-acenaphth-indenyl)zirkoniumdimethyl

Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Methyl(phenyl)silandiybis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

1,2-Ethandiybis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

1,4-Butandiybis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

1,2-Ethandiybis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

1,4-Butandiybis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

1,4-Butandiybis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl

1,2-Ethandiybis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdimethyl

1,2-Ethandiybis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

1,2-Ethandiybis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

1,4-Butandiybis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

[4-(η⁵-Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η³-4,5-tetrahydropentalen)]-dimethylzirkonium

[4-(η⁵-3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η³-4,5-tetrahydropentalen)]-

dimethylzirkonium

[4-(η⁵-3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η³-4,5-tetrahydropentalen)]-

dimethylzirkonium

[4-(η⁵-Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η³-4,5,6,7-tetrahydroindeny)]-dimethylitan

[4-(η⁵-Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η³-4,5,6,7-tetrahydroindeny)]-

dimethylzirkonium

[4-(η⁵-Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η³-4,5,6,7-tetrahydroindeny)]-

dimethylhafnium

[4-(η⁵-3'-tert. Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η³-4,5,6,7-tetrahydroindeny)]-

dimethylitan

4-(η⁵-3'-Isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η³-4,5,6,7-tetrahydroindeny)]-

dimethylitan

[illegible][illegible]

Ethylidenbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid
 Ethylidenbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl
 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdibenzyl
 Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandibenzyl
 Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdimethyl
 Ethylidenbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)titandimethyl
 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid)
 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumbis(dimethylamid)
 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titanbis(dimethylamid)
 Methylthyldienbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Methylthyldienbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid
 Phenylphosphandiy(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Phenylphosphandiy(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Phenylphosphandiy(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylisilandy(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylisilandy(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylisilandy(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylisilandy(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylisilandy(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylisilandy(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylisilandy(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylisilandy(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylisilandy(2-methyl-4-acenaphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine oder mehrere Verbindungen der Formeln A mit einer Metallocenverbindung, z. B. der Formel VII, in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis umgesetzt werden. Hierzu kann optional noch zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel VI in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis gegeben werden.

Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird bevorzugt ein Mol-Verhältnis Al : M¹ zwischen den Verbindungen der Formeln A und der Formel VII von 0.01 bis 100 000 eingesetzt. Bevorzugt wird dabei ein Mol-Verhältnis von 0.1 bis 1000, ganz besonders bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 1 bis 100 eingesetzt. Hierzu kann eine Verbindung der Formel VI in einem Mol-Verhältnis Al : M¹ von 0.01 bis 10000 zusätzlich zugegeben werden. Bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 0.1 bis 1000, ganz besonders bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 1 bis 100 eingesetzt.

Die Verbindungen können in jeder möglichen Reihenfolge miteinander in Kontakt gebracht werden. Eine mögliche Verfahrensweise ist, daß eine Organotransitionsmetallverbindung der Formel VII in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel gelöst bzw. suspendiert wird. Im Anschluß daran wird eine Organobor-aluminiumverbindung der Formeln A entweder in Substanz oder in gelöster bzw. in suspendierter Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und + 200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 0 °C und 50 °C bevorzugt wird. Danach wird eine Verbindung der Formel VI in gelöster bzw. in suspendierter Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 0 °C und 50 °C, wobei eine Temperatur zwischen -10 °C und + 200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 0 °C und 50 °C bevorzugt wird. Die einzelnen Komponenten können auch nacheinander, in einer beliebigen Reihenfolge, in den Polymerisationskessel eingegeben werden, oder eine oder mehrere Verbindungen der Formel IV und V reagieren in einem Lösemittel mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel VI zu einer oder mehreren Verbindungen der Formeln A. Diese werden in den Polymerisationskessel eingegeben und anschließend wird eine oder mehrere Verbindungen der Formel VI zudosiert.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme können ungeträgt oder auch geträgt zur Polymerisation eingesetzt werden. Bevorzugt enthält der Träger

25

mindestens ein anorganisches Oxid, wie Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Zeolithe, MgO , ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO , ThO_2 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $CaCO_3$, $MgCO_3$, Na_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$, $BasO_4$, KNO_3 , $Mg(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, Na_2O , K_2O , oder Li_2O , insbesondere Siliziumoxid und/oder Aluminiumoxid. Der Träger kann auch mindestens ein Polymer enthalten, z. B. ein Homo- oder Copolymer, ein vernetztes Polymer oder Polymerblends. Beispiele für Polymere sind Polyethylen, Polypropylen, Polybuten, Polystyrol, mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol, Polyvinylchlorid, Acryl-Butadien-Styrol-Copolymer, Polyamid, Polymethacrylat, Polycarbonat, Polyester, Polyacetal oder Polyvinylalkohol.

Der Träger kann eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m^2/g , bevorzugt von 150 bis 500 m^2/g aufweisen. Die mittlere Partikelgröße des Trägers kann 1 bis 500 μm , bevorzugt 5 bis 350 μm , besonders bevorzugt 10 bis 200 μm betragen.

Bevorzugt ist der Träger porös mit einem Porenvolumen des Trägers von 0,5 bis 4,0 ml/g , bevorzugt 1,0 bis 3,5 ml/g . Ein poröser Träger weist einen gewissen Anteil an Hohlräumen (Porenvolumen) auf. Die Form der Poren ist meist unregelmäßig, häufig sphärisch ausgebildet. Die Poren können durch kleine Porendöffnungen miteinander verbunden sein. Der Porendurchmesser beträgt vorzugsweise etwa 2 bis 50 nm. Die Partikelform des porösen Trägers kann irregulär oder sphärisch sein und kann durch mechanische, chemischer oder thermische Nachbehandlung eingestellt werden. Die Teilchengröße des Trägers kann z. B. durch kryogene Mahlung und/oder Siebung beliebig eingestellt werden.

Das Trägermaterial kann zudem mit einer Verbindung der Formel VI vorbehandelt sein. Die Verbindung der Formel VI kann dabei dieselbe sein, welche zur Herstellung des Katalysatorsystems verwendet wird, kann aber auch davon verschieden sein. Außerdem kann das Trägermaterial auch mit anderen chemischen Verbindungen wie z. B. Trimethylchlorosilan, Tetrachlorsilan, Aminen wie Phenyltrimethylammoniumchlorid, Mercaptanen wie Mercaptoisopropylmethylmethoxyisilan, Benzylchlorid, Phenylmethylchlorid oder Tosylaten vorbehandelt sein.

26

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem kann in jeder möglichen Kombination mit dem Träger in Kontakt gebracht werden.

Eine Variante ist, daß das Katalysatorsystem in Lösung hergestellt wird und anschließend mit dem Träger umgesetzt wird. Dazu wird eine

Organometallverbindung z. B. der Formel VII in einem aliphatischen oder

aromatischen Lösungsmittel wie Toluol, Heptan, Tetrahydrofuran oder Diethylether vorgelegt. Anschließend wird eine oder mehrere Verbindungen der Formeln A

entweder in Substanz oder in gelöst Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt

zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen $-10^\circ C$ und $+200^\circ C$, wobei eine Temperatur zwischen $0^\circ C$ und $50^\circ C$ bevorzugt wird. Danach

erfolgt die Zugabe einer Organometallumverbindung der Formel VI entweder in Substanz oder in gelöst Form bzw. suspendierter Form zu dem Träger. Auch hier liegt die Reaktionszeit zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt

zwischen $-10^\circ C$ und $+200^\circ C$, wobei eine Temperatur zwischen $0^\circ C$ und $50^\circ C$ bevorzugt wird. Alle Edukte können in jedem beliebigen, stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt werden. Bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis Al : M' zwischen

den Verbindungen der Formeln A und der Formel VII von 0,1 bis 1000, ganz besonders bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 1 bis 100 eingesetzt. Hierzu kann

eine Verbindung der Formel bevorzugt in einem Mol-Verhältnis von 0,1 bis 1000, ganz besonders bevorzugt in einem Mol-Verhältnis von 1 bis 100 eingesetzt. Das

geträgerte Katalysatorsystem kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden. Es kann aber auch nach Entfernen des Lösungsmittels resuspendiert zur Polymerisation eingesetzt werden.

Zudem wird ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems beschrieben. Die Polymerisation kann eine Homo- oder eine Copolymerisation sein.

Bevorzugt werden Olefine der Formel $R^a-CH=CH-R^b$ polymerisiert, worin R^a und R^b gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe oder einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen bedeuten, der mit einer Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe substituiert sein kann, oder R^a und R^b mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden. Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Styrol, cyclische Olefine wie Norbornen, Vinylnorbornen, Tetracyclododecen, Ethylidenorbornen, Diene wie 1,3-Butadien oder 1,4-Hexadien, Biscyclopentadien oder Methacrylsäuremethylester.

Insbesondere werden Propylen oder Ethylen homopolymerisiert, Ethylen mit einem oder mehreren C_3-C_{20} -1-Olefinen, insbesondere Propylen, und/oder einem oder mehreren C_4-C_{20} -Dienen, insbesondere 1,3-Butadien, copolymerisiert oder Norbornen und Ethylen copolymerisiert.

Die Polymerisation wird bevorzugt bei einer Temperatur von -60 bis 300 °C, besonders bevorzugt 30 bis 250 °C, durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar. Die Polymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig, in Lösung, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischem Medium durchgeführt werden.

Das geträgte Katalysatorsystem kann als Pulver oder noch Lösemittel behaftet wieder resuspendiert und als Suspension in einem inerten Suspensionsmittel in das Polymerisationssystem eindosiert werden.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine Vorpolymerisation erfolgen. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

Zur Herstellung von Olefinpolymeren mit breiter Molekulargewichtsverteilung werden bevorzugt Katalysatorsysteme verwendet, die zwei oder mehr verschiedene Übergangsmetallverbindungen, z. B. Metallocene enthalten.

Zur Entfernung von im Olefin vorhandenen Katalysatorgiften ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium oder Triisobutylaluminium vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder getrennt.

Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar.

Dabei wird die erfindungsgemäße Verbindung in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall von bevorzugt 10^{-3} bis 10^{-4} , vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-7} mol Übergangsmetall pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen angewendet.

Geeignete Lösemittel zur Darstellung sowohl der erfindungsgemäßen geträgten chemischen Verbindung als auch des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems sind aliphatische oder aromatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan oder Toluol, etherische Lösemittel, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Diethylether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methylenchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise o-Dichlorbenzol.

Vor Zugabe des Katalysatorsystems enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße geträgte chemische Verbindung, und mindestens eine Übergangsmetallverbindung (wie ein Metallocen) kann zusätzlich eine andere Alkylaluminiumverbindung wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Triocetylaluminium oder Isoprenylaluminium zur Inertisierung des Polymerisationssystems (beispielsweise zur Abtrennung vorhandener

29

Katalysatorgifte im Olefin) in den Reaktor gegeben werden. Diese wird in einer Konzentration von 100 bis 0,01 mmol Al pro kg Reaktorinhalt dem Polymerisationssystem zugesetzt. Bevorzugt werden Triisobutylaluminium und Triethylaluminium in einer Konzentration von 10 bis 0,1 mmol Al pro kg Reaktorinhalt eingesetzt, dadurch kann bei der Synthese eines geträgerten Katalysatorsystems das molare Al/M-Verhältnis klein gewählt werden.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung

Allgemeine Angaben: Herstellung und Handhabung der Verbindungen erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argonschutz (Schlenk-Technik). Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch durch mehrstündiges Sieden über geeignete Trockennittel und anschließende Destillation unter Argon absolutiert.

Die Herstellung der Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (R. D. Chambers et al., J. Chem. Soc., 1965, 3933) und der Bis(phenyl)borinsäure (G. E. Coates, J. G. Livingston, J. Chem. Soc. 1961, 4909) erfolgte nach Literaturvorschriften.

1. Beispiel: Synthese von Di[bis(pentafluorphenyl)boroxy]methylalan

5 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 10 mmol) werden in 45 ml Toluol vorgelegt. Bei -40 °C werden zu dieser Lösung 6,92 g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (20 mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugegeben. Es wird 1 Stunde bei -40 °C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die leicht trübe, hellgelbe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, hellgelbe Lösung (0,1 M bezogen auf Al) von Bis(pentafluorphenyl)boroxy]methylalan in Toluol.

2. Beispiel: Synthese von Di[bis(pentafluorphenyl)boroxy]methylalan

5 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 10 mmol) werden in 45 ml Toluol vorgelegt. Bei -40 °C werden zu dieser Lösung 3,32 g Bis(phenyl)borinsäure (20 mmol) in 50 ml

30

Toluol über 15 Minuten zugegeben. Es wird 1 Stunde bei -40 °C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die leicht trübe, hellgelbe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, hellgelbe Lösung (0,1 M bezogen auf Al) von Bis(phenyl)boroxy]methylalan in Toluol.

3. Beispiel: Synthese von Di[bis(pentafluorphenyl)boroxy]isopropylalan

10 ml Triisopropylaluminium (1M in Toluol, 10 mmol) werden in 50 ml Toluol vorgelegt. Bei -40 °C werden zu dieser Lösung 6,92 g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (20 mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugegeben. Es wird 1 Stunde bei -40 °C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die klare Lösung (0,1 M bezogen auf Al) von Bis(pentafluorphenyl)boroxy]isopropylalan kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden.

4. Beispiel: Synthese von Di[bis(pentafluorphenyl)boroxy]isopropylalan

10 ml Triisopropylaluminium (1M in Toluol, 10 mmol) werden in 50 ml Toluol vorgelegt. Bei -40 °C werden zu dieser Lösung 3,32 g Bis(phenyl)borinsäure (20 mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugegeben. Es wird 1 Stunde bei -40 °C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die klare Lösung (0,1 M bezogen auf Al) von Bis(phenyl)boroxy]isopropylalan kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden.

5. Beispiel: Herstellung des Katalysatorsystems

Zu einer Lösung von 53 mg (90 µmol) Dimethylsilyldi[bis(2-methyl-4-phenylindenyl)-zirkoniumdimethyl] in 10,75 ml Toluol werden 8 ml der im Beispiel 1 hergestellten Stammlösung an Co-Katalysator zugegeben. Anschließend werden 0,25 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol) zugespritzt und danach wird 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Zum Einschleusen in das Polymerisationssystem werden 0,5 ml der hergestellten Stammlösung eingesetzt.

31

6. Beispiel: Polymerisation

Ein 300 ml Polymerisationsautoklav (Parr 4560) wird unter Argonatmosphäre mit 150 ml Heptan befüllt. Anschließend werden 1.1 ml TIBA (20% ig) zudosiert und 20 Minuten bei 20 °C gerührt. Danach wird der Reaktor auf 50 °C aufgeheizt und 0.5 ml der unter Beispiel 5 hergestellten Katalysatorlösung werden eingespritzt. Anschließend wird ein Ethylendruck von 10 bar aufgepreßt und es wird eine Stunde bei gleichbleibenden Ethylendruck polymerisiert. Es resultieren 10.6 g Polyethylen-Pulver. Die Katalysatoraktivität betrug 8.08 kg PE/g Metallocen x h.

10

7. Beispiel: Herstellung des Katalysatorsystems

Zu einer Lösung von 100 mg (0.229 mmol) Dimethylsilylindylbis(2-methylindenyl)-zirkoniumdimethyl in 25 ml Toluol und 22.9 ml der im Beispiel 1 hergestellten Stammlösung an Co-Katalysator werden portionsweise 10 g SiO₂ (MS 3030, Fa. PQ, getrocknet bei 600 °C im Argonstrom) zugegeben. Man läßt eine Stunde bei Raumtemperatur rühren und entfernt dann das Lösemittel im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz. Zum Einschleusen in das Polymerisationssystem werden 1 g des geträgerten Katalysators in 30 ml Exsol resuspendiert.

15

20

8. Beispiel: Polymerisation

Parallel dazu wird ein trockener 16-dm³-Reaktor zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm³ flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 0.5 cm³ einer 20%igen Triisobutylaluminiumlösung in Varsol mit 30 cm³ Exsol verdünnt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30 °C 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Katalysator-Suspension in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 60 °C aufgeheizt (4 °C/min) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 60 °C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren

30

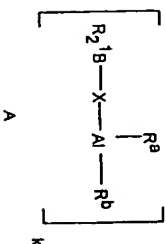
32

1.7 kg Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 174 kg PP/g Metallocen x h.

33

Patentansprüche:

1. Chemische Verbindung der Formel A



worin R¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C₁-C₆₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₆₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₆₀-Arylalkyl oder C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₆₀-Alkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl sind

oder R¹ kann eine OSiR₃²-Gruppe sein, worin R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₆₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₆₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₆₀-Alkylalkyl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₆₀-Alkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl sind oder R¹ kann eine CH(SiR⁴)₂-Gruppe sein, worin R⁴ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₆₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₆₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₆₀-Alkylalkyl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₆₀-Alkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl sind

oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₆₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₆₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₆₀-Alkylalkyl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₆₀-Alkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl sind oder R¹ kann eine CH(SiR⁴)₂-Gruppe sein, worin R⁴ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₆₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₆₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₆₀-Alkylalkyl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₆₀-Alkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl sind

Halogenaryalkyl, C₇-C₆₀-Alkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl sein, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₆₀-Alkylalkyl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₆₀-Alkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl sein,

X ist gleich oder verschieden ein Element der Gruppe Via des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, mit R gleich Wasserstoff oder C₁-C₂₀-kohlenwasserstoffrest wie C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Aryl, R^a und R^b können gleich oder verschieden sein und sind ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C₁-C₆₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₆₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₆₀-Alkylalkyl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₆₀-Alkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl sein,

C₁-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₆₀-Alkylalkyl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₆₀-Alkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl sein, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₆₀-Alkylalkyl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₆₀-Alkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl sein,

34

C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl sind oder R¹ kann eine OSiR₃²-Gruppe sein, worin R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₆₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₆₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₆₀-Alkylalkyl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₆₀-Alkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl sind,

außerdem können R^a und R^b eine borhaltige Gruppe wie zum Beispiel X-BR¹ sein, worin X ein Element der Gruppe Via des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe ist, mit R gleich Wasserstoff oder C₁-C₂₀-kohlenwasserstoffrest wie C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Aryl, und R¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C₁-C₆₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₆₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₆₀-Alkylalkyl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₆₀-Alkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl sind oder R¹ kann eine OSiR₃²-Gruppe sein, worin R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₆₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₆₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₆₀-Alkylalkyl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₆₀-Alkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl sein,

C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₆₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₆₀-Alkylalkyl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₆₀-Alkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl sein, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₆₀-Alkylalkyl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₆₀-Alkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl sein,

C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₆₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₆₀-Alkylalkyl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₆₀-Alkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl sein, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₆₀-Alkylalkyl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₆₀-Alkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl sein, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₆₀-Alkylalkyl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₆₀-Alkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl, C₇-C₆₀-Halogenaryalkyl, C₇-C₆₀-Halogenalkylaryl sein,

und k ist eine ganze Zahl von 1 bis 100.

2. Verfahren zur Herstellung einer chemischen Verbindung der Formel A gemäß Anspruch 1, worin mindestens eine Verbindung der Formel IV oder V mit einer Verbindung der Formel VI umgesetzt wird



20

R¹ sind gleich oder verschieden und bevorzugt ein borfreier C₁-C₄₀-Kohlenwasserstoffrest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert bevorzugt perhalogeniert sein kann, insbesondere eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C₁-C₃₀-Alkylgruppe wie Trifluormethyl-, Pentachlorethyl-, Heptafluorisopropyl oder Monofluorisobutyl oder eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C₆-C₃₀-Arylgruppe wie Pentafluorphenyl-, Heptachlornaphthyl-, Heptafluornaphthyl-, Heptafluortolyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-, 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl oder 4-(trifluormethyl)phenyl. Ebenfalls bevorzugt für R¹ sind Reste wie Phenyl-, Biphenyl-, Naphthyl-, Anisyl-, Methyl-, Isopropyl-, Butyl-, Toluyl- oder 2,3-Dimethyl-phenyl.

R² sind gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₃₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₁-C₄₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₃₀-Halogenalkyl, C₆-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₃₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Halogenaryloxy, C₁-C₄₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₃₀-Halogenalkyl, C₆-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₃₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Halogenaryloxy, C₁-C₄₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₃₀-Halogenalkyl, C₆-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₃₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Halogenaryloxy, C₁-C₄₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₃₀-Halogenalkyl, C₆-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₃₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Halogenaryloxy, C₁-C₄₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₃₀-Halogenalkyl, C₆-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₃₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Halogenaryloxy, C₁-C₄₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₃₀-Halogenalkyl, C₆-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₃₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Halogenaryloxy, C₁-C₄₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₃₀-Halogenalkyl, C₆-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₃₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Halogenaryloxy, C₁-C₄₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₃₀-Halogenalkyl, C₆-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₃₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Halogenaryloxy, C₁-C₄₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₃₀-Halogenalkyl, C₆-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₃₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Halogenaryloxy, C₁-C₄₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₃₀-Halogenalkyl, C₆-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₃₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Halogenaryloxy, C₁-C₄₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₃₀-Halogenalkyl, C₆-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₃₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Halogenaryloxy, C₁-C₄₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₃₀-Halogenalkyl, C₆-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₃₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Halogenaryloxy, C₁-C₄₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₃₀-Halogenalkyl, C₆-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₃₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Halogenaryloxy, C₁-C₄₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₃₀-Halogenalkyl, C₆-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₃₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Halogenaryloxy, C₁-C₄₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₃₀-Halogenalkyl, C₆-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₃₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Halogenaryloxy, C₁-C₄₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₃₀-Halogenalkyl, C₆-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₃₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Halogenaryloxy, C₁-C₄₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₃₀-Halogenalkyl, C₆-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₃₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Halogenaryloxy, C₁-C₄₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₃₀-Halogenalkyl, C₆-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₃₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Halogenaryloxy, C₁-C₄₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₃₀-Halogenalkyl, C₆-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₃₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Halogenaryloxy, C₁-C₄₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₃₀-Halogenalkyl, C₆-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₃₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Halogenaryloxy, C₁-C₄₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₃₀-Halogenalkyl, C₆-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₃₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Halogenaryloxy, C₁-C₄₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₃₀-Halogenalkyl, C₆-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₃₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Halogenaryloxy, C₁-C₄₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₃₀-Halogenalkyl, C₆-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₃₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Halogenaryloxy, C₁-C₄₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₃₀-Halogenalkyl, C₆-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₃₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Halogenaryloxy, C₁-C₄₀-Alk

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

1. National Application No.
PCT/EP 98/04628

37

C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoff wie C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_1 - C_{20} -Aryl ist, und n ist eine ganze Zahl von 1 bis 10.

3. Katalysatorsystem, enthaltend
 - a) mindestens eine chemische Verbindung der Formel A gemäß Anspruch 1 und
 - b) mindestens eine Übergangsmetalverbindung.

4. Katalysatorsystem enthält durch Kontaktieren
a) mindestens einer chemischen Verbindung der Formel A gemäß Anspruch 1
und
b) mindestens einer Übergangsmetallverbindung.

5. Katalysatorsystem gemäß 3 oder 4 zusätzlich enthaltend einen Träger.

- 15 6. Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins in Gegenwart eines
Katalysatorsystems gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5

7. Verwendung eines Katalysatorsystems gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5 zur Olefinpolymerisation.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		1. national Application No PCT/EP 98/04628
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 CO/F5/06 COB8:10/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 CO/F COB8		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data bases consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	EP 0 601 830 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED) 15 June 1994 see the whole document --- WO 95 14024 A (IDENTITSU KOSAN CO., LTD.) 26 May 1995 see the whole document ---	1-7 1-7
X	-/-	
D. SUMMARY OF THE INVENTION		
1. Further documents are cited in the continuation of Box C.		
2. Parent family members are listed in Annex.		
3. Special categories of cited documents :		
"X" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "Y" earlier document but published on or after the international filing date "Z" document which may have priority, subsidiary or divisional claims, or which may be a continuation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
4. Description of the invention		
T: Use document published after the international filing date to understand the principle or theory underlying the invention Y*: documents of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone Z*: document published on or after the international filing date but before the claimed invention; an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. X*: document member of the same parent family		
Date of the actual completion of the international search		
17 November 1998		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P. B. 80118 Palmenhaus 2 NL 2220 PH Leidschendam, The Netherlands Tel. (+31) 70 406100, Te. 31 651 199 nL Fax. (+31) 70 340 2016		
Date of mailing of the international search report		
08/12/1998		
Authorized officer Rinke, L		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		International Application No. PCT/EP 98/04628
Category	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, no. 15, 11 April 1988 Columbus, Ohio, US: abstract no. 132039, SYNORADZKI, LUDWIK ET AL: "Preparation of boron-aluminum oxides" XP002084605 see abstract see page X & PL 130 177 A (POLITECHNIKA WARSZAWSKA, POL.)	1
X	SYNORADZKI, LUDWIK ET AL: "Reaction of diethylhydroxyborane with trialkylaluminum" J. ORGANOMET. CHEM. (1985), 284(1), 1-4 CODEN: JORCAL; ISSN: 0022-328X, 1985, XP002084603 see the whole document	1
X	ANTON, KLAUS ET AL: "Chemistry of boron. 134. Adducts of (dimethyldiamino)boranes with aluminum and gallium halides" CHEM. BER. (1984), 117(3), 863-74 CODEN: CHEBAM; ISSN: 0009-2940, 1984, XP002084604 see the whole document	1
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 14, 7 April 1997 Columbus, Ohio, US: abstract no. 186532, NAKANAGA, KENJI ET AL: "Olefin polymerization catalysts for manufacture of polyolefins with narrow molecular weight and broad composition distributions" XP002084606 see abstract & JP 09 012618 A (IDEMITSU KOSAN CO, JAPAN)	1-7

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication date	International Application No. PCT/EP 98/04628
EP 601830 A	15-06-1994	JP 6172438 A JP 6172439 A US 5449650 A US 5648440 A	21-06-1994 21-06-1994 12-09-1995 15-07-1997	
WO 9514024 A	26-05-1995	NONE		

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 II
 atomares Aluminium
 PCT/EP 98/04628

 A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C07F/06 C08F10/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Anmeldungen (Klassifikationsnummern und Klassifikationsartikeln)

IPK 6 C07F C08F

Recherchierte aber nicht zum Mandatprodukt gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter der recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und des verwendeten Suchbegriffs)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie 1 Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Bereich kommenden Teile

Beil. Anhang Nr.

 X EP 0 601 830 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED) 15. Juni 1994
 siehe das ganze Dokument

 X WO 95 14024 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.)
 26. Mai 1995
 siehe das ganze Dokument

 -/--

1-7

-/--

X Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Fall C zu entnehmen

X Seine Anhang Plantable

 * Bisherige Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:
 * A: Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bevorzugt anzusehen ist
 * E: älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 * T: Veröffentlichung, die gegenüber einem Prioritätsanspruch zweifelhaft ist, wenn die Priorität nicht durch eine entsprechende Prioritätsangabe bestätigt wird
 * O: Veröffentlichung, die sich auf eine öffentliche Offenbarung bezieht, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beantragten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

 * T: Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist, in der die Erfindung gegenüber der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der er zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 * X: Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beantragte Erfindung kann durch sie als neu oder auf dem Stand der Technik basierend betrachtet werden
 * Y: Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beantragte Erfindung kann nicht als auf einer anderen Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen, die in der Erfindung enthalten sind, in Zusammenhang stehen

 * O: Veröffentlichung, die sich auf eine öffentliche Offenbarung bezieht, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beantragten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
 * Y: Veröffentlichung, die mit der beantragten Erfindung in Zusammenhang steht

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Abgeschlossen am internationalen Recherchetermin

17. November 1998

08/12/1998

Name und Postfach der internationalen Rechercheinrichtung

Dienstleistungs-Bedarbeiter

 Europäische Patentamt, P.O. Box 5516
 München 2
 Tel. (+49-71) 346-2040, Fax (+49-71) 346-2010

Rinke, L

Formblatt PCT/ISA210 (Seite 3) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 II
 atomares Aluminium
 PCT/EP 98/04628

C. FORTSETZUNG ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie 1 Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Bereich kommenden Teile

Beil. Anhang Nr.

 X CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, no. 15,
 11. April 1988
 Columbus, Ohio, US;
 abstract no. 132039,
 SYNORADZKI, LUDWIK ET AL: "Preparation of boron-aluminum oxides"
 XP002084605
 siehe Zusammenfassung
 siehe Seite X
 & PL 130 177 A (POLITECHNIKA WARSZAWSKA, POL.)

1

 X SYNORADZKI, LUDWIK ET AL: "Reaction of diethylhydroxyborane with trialkylaluminum"
 J. ORGANOMET. CHEM. (1985), 284(1), 1-4
 CODEN: JORCAI; ISSN: 0022-328X, 1985,
 XP002084603
 siehe das ganze Dokument

1

 X ANTON, KLAUS ET AL: "Chemistry of boron. 134. Adducts of (dimethylamino)boranes with aluminum and gallium halides"
 CHEM. BER. (1984), 117(3), 863-74
 CODEN: CHBEAM; ISSN: 0009-2940, 1984, XP002084604
 siehe das ganze Dokument

1

 X CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 14,
 7. April 1997
 Columbus, Ohio, US;
 abstract no. 186532,
 MAKAMAGA, KENJI ET AL: "Olefin polymerization catalysts for manufacture of polyolefins with narrow molecular weight and broad composition distributions"
 XP002084606
 siehe Zusammenfassung
 & JP 09 012618 A (IDEMITSU KOSAN CO, JAPAN)

1-7

Formblatt PCT/ISA210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/04628

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitgliedern der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 601830 A	15-06-1994	JP 6172438 A JP 6172439 A US 5449650 A US 5648440 A	21-06-1994 21-06-1994 12-09-1995 15-07-1997
WO 9514024 A	26-05-1995	KEINE	

This Page Blank (uspto)